持続可能社会実現に向けた 革新的太陽光エネルギー利用技術の開発

阿部 竜

1. はじめに

我々人類にとって、化石燃料に代わる再生可能エネルギーの開発は、もはや不可避の最重要課題となりつつある。地球上に降り注ぐ太陽光のエネルギーは莫大であり、地表に到達する総エネルギー量は、我々人類の総消費エネルギー量のおよそ1万倍とも言われ、我々が現実的に捕集可能な量を見積もっても、なお100倍近くとされる。つまり、この膨大な太陽エネルギーのわずか数%を、我々が利用可能なエネルギーへと変換できれば、人類の消費エネルギーのほぼ全てを賄うことも不可能ではない。まさに、太陽光エネルギー利用技術の革新が、持続可能社会を実現する上でのキーテクノロジーと言える。化石資源に代わる再生可能エネルギー（媒体）として、水素が以前より注目されていることは周知の通りである。水素はよく知られたように燃料電池の燃料として直接発電に利用できる他、二酸化炭素や窒素と反応させることにより各種の液体燃料や有用資源へと変換も可能であることから、次世代のクリーンエネルギー媒体として最も有望視されている。この水素を太陽光を利用して水から直接製造しうる極めて有望な技術として、半導体光触媒や光電極を用いた水分解が注目され、精力的に研究がなされている。半導体光触媒を用いた太陽光エネルギー変換は、日本が常に世界をリードし続けてきた研究分野であるが、昨今のクリーンエ

ネルギーへの期待も相まって、世界中で研究開発が再び活発化している状況にある。この半導体光触媒および光電極を用いた水の分解を、水素製造技術として実用化するためには、その太陽光エネルギー変換効率を現状より大幅に向上させる必要があり、特に太陽光スペクトルに多く含まれる長波長の光（可視光および赤外光）の効率的利用が必須となる。北海道大学では、可視光および赤外光を利用できる革新的な太陽光エネルギー変換技術が開発されており、本研究領域をリードしていると言っても過言ではない。本稿では、北海道大学において開発された「2段階可視光励起型水分解システム」および「金ナノ構造配列を用いた可視・近赤外光電変換システム」について、その概要を紹介したい。

2. 植物の光合成を模倣した 2段階可視光励起型水分解 システム

1972年に本多・藤嶋らによる酸化チタン（ TiO_2 ）単結晶電極を用いた光電気化学的水分解がNature誌に報告されて以来、多種の半導体光触媒が水分解用に開発された。しかし2000年に入るまで、水を完全分解（水素と酸素の量論生成）できる半導体光触媒はその全てが、バンドギャップが大きく紫外光しか吸収できないものであった。図1に示すように、地

表に届く太陽光スペクトルのおよそ半分は可視光であり、紫外光はわずか数%である。仮に400 nmまでの紫外光を全て使い、量子収率100%で水分解が進行したとしても、得られる太陽光エネルギー変換効率は2%程度にとどまり、植物の光合成における変換効率(0.1~2%)を大きく超えるに至らない。これに対して可視光領域の光、例えば600 nmまで利用できた場合には約16%、800 nmでは約32%と、エネルギー変換効率の最大値が飛躍的に向上する。しかし、バンドギャップが小さく可視光を吸収できる半導体のほとんどは、水の分解に適しておらず、可視光水分解の実証を困難なものとしてきた。酸化物半導体は安定性に優れるが、可視光を吸収できるほどバンドギャップが小さくなると、伝導帯下端が水の還元ポテンシャルよりも正となり還元力が不足するため、励起電子

による水の還元、すなわち水素生成が不可能となる。一方で、硫化物などの非酸化物系は安定性に乏しく、光吸収によって価電子帯に生成した正孔によって、自分自身が酸化分解される。つまり酸素生成が不可能である。

我々は、植物の光合成が2段階光励起プロセスにより、長波長の可視光を有効に利用している点に着目し、これを模倣・単純化した2段階可視光励起型水分解システムを開発した¹⁾。すなわち、図2に示すように、2種類の異なる半導体粒子を可逆的な電子伝達体(Red/Ox)を用いて連結し、水素生成と酸素生成を別々に進行させるものである。このプロセスでは、様々な可視光応答型半導体材料の利用が可能となる。例えば、 WO_3 のような酸化物半導体では、励起電子は水を還元できないが、水よりも還元されやすい酸化体(Ox)の還元で励起電子を消費させることにより、価電子帯の正孔で水を酸化して酸素を生成しうる。一方で、水の酸化能を有さない非酸化物系半導体では、水よりも酸化されやすい還元体(Red)の酸化で正孔を消費させることにより、励起電子で水を還元して水素を生成しうる。この電子伝達体(Red/Ox)の酸化還元サイクルが、2種類の半導体光触媒を含む水溶液中において繰り返されると、水が水素と酸素に分解することになる。我々は、水素生成および酸素生成に適切な半導体材料を探索・開発するとともに、両者を連結する電子伝達体の開発に取り組み、2001年に最初の可視光水分解を実証した²⁾。最初の系では、

図1 地表における太陽光スペクトルと水分解反応における太陽光エネルギー変換効率の最大値

クロムをドーピングしたチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3/Cr) を水素生成用光触媒、酸化タングステン (WO_3) を酸素生成用光触媒、ヨウ素酸イオン・ヨウ化物イオン (IO_3^-/I^-) を電子伝達体として用いた。本プロセスでは、水分解に必要なエネルギーが水素生成系および酸素生成系に二分され、各系に必要なエネルギーが大幅に低減される特長がある。このため、上記の酸化物系半導体以外にも、さらにバンドギャップの小さな非酸化物系半導体も適用可能となった³⁻⁵⁾。タンタル系酸窒化物 BaTaO_2N ⁴⁾ やクマリン系色素⁵⁾ を水素生成系として利用し、 WO_3 と組合せた系では700 nm 近くまでの光が利用可能となり、水分解における利用可能波長を従来の水分解系 (470 nm) から飛躍的に拡大できることを実証した。また、本系では2種類の光触媒粒子を多孔質ガラス等で分離すること

PROFILE

阿部 竜

(あべ りゅう)

北海道大学触媒化学研究センター准教授・結晶機能化研究クラスター・クラスターリーダー、科学技術振興機構さきがけ「光エネルギーと物質変換」研究者、最先端・次世代研究開発支援プログラム研究者

専門：光触媒を用いた太陽エネルギー変換および環境浄化

により、水素と酸素の分離生成を比較的容易に実現できるという利点を有しており、混合気体の爆発を回避しうる実用性の高い系と言える。しかし、これらの反応系における量子収率（吸収された光の利用効率）は、 TaON を用いた系において5% (at 420 nm) 程度にとどまっております^{3-b)}、これを30～50%程度まで向上させることが実用化の可能性を示す鍵となる。我々は、本系にて利用してきた酸窒化物などの半導体光触媒粒子を導電性基板上に多孔質電極化し

て水酸化（酸素生成）用の光電極とし、適切な水素生成用対極（白金など）と組み合わせることにより、可視光照射下における高効率な光電気化学的水分解も実証している⁶⁾。この際には、適切な外部バイアス（電圧）を両極間に印加することにより、可視光領域の量子収率を70%以上まで大幅に向上させることも可能であるが、過剰の外部バイアス印加はシステム全体の太陽光エネルギー変換

図2 2段階可視光励起型水分解システム

効率を低下させるため、より低バイアスでの量子収率向上と水分解実証に取り組んでいるところである。

3. 金ナノ構造配列を用いた可視・近赤外光電変換システム

上記のように光触媒を用いた水分解系では、ある程度までの可視光利用が近年になって実現されつつあるが、さらに長波長の近赤外光を有効に利用できる太陽光エネルギー変換系は、太陽電池を含めてもほとんど開発されていないのが現状である。800～1300 nmの近赤外光は地表に到達する太陽光スペクトルの25%以上を占めており、この未利用近赤外光の有効利用は、高効率太陽光エネルギー変換系実現の鍵を握る

極めて重要かつ挑戦的な課題と言える。三澤・上野らの研究グループでは、金属ナノ構造を用いて近赤外光を高効率に捕集・局在させる光アンテナの作製、およびその光電変換システムへの展開を進め、近赤外光を光電変換する全く新規な方法論を見出し報告している⁷⁾。図3(a)には、ルチル型単結晶酸化チタン基板(0.05 wt% Nbドーパ)上に光アンテナ構造として、電子線リソグラフィー／リフトオフ法^{8), 9)}により金ナノブロック構造体(構造サイズ240 nm×110 nm×40 nm、構造間距離 縦方向: 300 nm、横方向: 200 nm)を2 mm四方の領域に作製した試料の電子顕微鏡像を示す。このように作製した金ナノ構造配列電極を作用極として用い、白金を対極、飽和カロメル電極を参照極とし、塩化カリウムまたは過塩素酸カリウム水溶液

(0.1 M) 中において、単色光(スペクトル幅10 nm)を照射して光電気化学測定を行った結果を図3に示す。図3(b)には、金ナノブロック構造体のプラズモン共鳴スペクトル、図3(c)にはその光電変換効率(Incident Photon to Current Efficiency: IPCE)の波長依存性(アクションスペクトル)を示す。両者の形状が良く一致することから、金のプラズモン共鳴によって光電流が発生していることが明らかであり、驚くべきことにおよそ1200 nmまでの光が電流発生に寄

図3

- (a) 金ナノブロック構造体(構造サイズ240 nm×110 nm×40 nm、構造間距離縦方向: 300 nm、横方向: 200 nm)を配列した酸化チタン電極の電子顕微鏡写真
- (b) 金ナノブロック構造のプラズモン共鳴スペクトル(無偏光照射条件)
- (c) 光電変換効率(IPCE)アクションスペクトル(無偏光照射条件)
- (d) 内部量子効率(IQE)の波長依存性(無偏光照射条件)

与していることがわかる。また、図3(d)に示した内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency: IQE) は波長依存性を示し、プラズモン共鳴ピーク波長付近において10～15%に達した。IQEがプラズモン共鳴スペクトルと同様な形状を示すことは、金ナノロッド構造の光アンテナ効果による光捕集だけでなく、光電場増強効果が光電流の発生に寄与していることが示唆される。また、光電流は電子供与体となる分子を含まない電解質水溶液のみで200時間以上安定に光電流が発生することが確認され、実際に光照射に伴って酸素および過酸化水素が発生していることが最近の研究結果から明らかになっている。すなわち、この金ナノブロック構造体が水酸化のアノード電極として機能し、近赤外線までを有効に利用できる全く新規の光水分解系であることを示している。本光電流発生メカニズムについては推論の域を出ないが、局在プラズモン共鳴に基づき増強された近接場光が金のバンド間遷移またはバンド内遷移を励起することによって電子・正孔対が形成され、励起された電子は直ちに酸化チタンの伝導電子帯に電子移動し、正孔は酸化チタンの表面準位にトラップされ、水から電子を受け取ることにより光電流が観測されると推測される⁷⁾。今後の機構解明とこれに基づく高効率化により、従来の半導体系では実現不可能な、近赤外光を有効に利用できる新たな光エネルギー変換系の構築が期待される。

4. おわりに

以上に概説したように、太陽光エネルギーの利用研究における近年の発展は著しく、新たな方法論が次々に生み出されている。エネルギー問題や環境問題が人類の未来に暗い陰を投げかける今こそ、我々研究者の英知を結集し、太陽光エネルギー技術の革新を図るべき時である。

文献

1. R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1000-1030 (2011).
2. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 2416-2417 (2001).
3. a) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Commun.*, **2005**, 3829 (2005); b) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5858-5868 (2010).
4. M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.*, **21**, 1543-1549 (2009).
5. R. Abe, K. Shinmei, K. Hara, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **2009**, 3577-3579 (2009).
6. R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828-11829 (2010).
7. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2031-2036 (2010).
8. K. Ueno, S. Juodkasis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6928-6929 (2008).
9. K. Ueno, S. Juodkasis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14226-14227 (2006).